

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年2月12日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/013344 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C12P 19/60

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008600

(22) 国際出願日: 2003年7月7日 (07.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-228705 2002年8月6日 (06.08.2002) JP (81) 指定国(国内): KR, US.

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 向井 和久 (MUKAI,Kazuhisa) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所

内 Okayama (JP). 津崎 桂二 (TSUSAKI,Keiji) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 久保田 優夫 (KUBOTA,Michio) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 福田 恵温 (FUKUDA,Shigeharu) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP). 三宅 俊雄 (MIYAKE,Toshio) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式会社林原生物化学研究所内 Okayama (JP).

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 2-O- $\alpha$ -D-GLUCOPYRANOSYL-L-ASCORBIC ACID(54) 発明の名称: 2-O- $\alpha$ -D-グルコピラノシリル-L-アスコルビン酸の製造方法

(57) Abstract: A method of reaction for yielding 2-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid. In this method, 5-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid and 6-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid are not generated or are generated in such a small amount that the generation of these cannot be detected. Also provided is a process for producing 2-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid which employs the reaction method. The process for producing 2-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid is characterized by causing an  $\alpha$ -isomaltosyl glucoglucide-producing enzyme or a combination of an  $\alpha$ -isomaltosyl glucoglucide-producing enzyme and cyclomaltodextrin glucanotransferase (EC 2.4.1.19) to act on a solution containing L-ascorbic acid and  $\alpha$ -glucosyl saccharide compound to yield 2-O- $\alpha$ -D-glucopyranosyl-L-ascorbic acid and collecting it.

WO 2004/013344 A1

(57) 要約: 本発明の課題は、5-O- $\alpha$ -D-グルコピラノシリル-L-アスコルビン酸及び6-O- $\alpha$ -D-グルコピラノシリル-L-アスコルビン酸反応方法を提供するとともに本反応方法を用いた2-O- $\alpha$ -D-グルコピラノシリル-L-アスコルビン酸の製造方法を提供することであり、L-アスコルビン酸と $\alpha$ -グルコシル糖化合物とを含有する溶液に $\alpha$ -イソマルトシルグルコ糖質生成酵素または $\alpha$ -イソマルトシルグルコ糖質生成酵素とシクロマルトデキストリン・グルカノトランスフェラーゼ(EC2.4.1.19)とを作用させ、2-O- $\alpha$ -D-グルコピラノシリル-L-アスコルビン酸を生成せしめ、これを採取することを特徴とする2-O- $\alpha$ -D-グルコピラノシリル-L-アスコルビン酸の製造方法を提供することで前記課題を解決する。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08600

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C12P19/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C12P19/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
MEDLINE (STN), WPI (DIALOG), BIOSIS (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	<p>EP 425066 A (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU), 02 May, 1991 (02.05.91), Full text</p> <p>&amp; AU 9052457 A &amp; NO 9001482 A &amp; CA 2013562 A &amp; FI 9001646 A &amp; JP 3-135992 A &amp; BR 9002017 A &amp; JP 3-183492 A &amp; US 5084563 A &amp; IL 93978 A &amp; US 5407812 A &amp; DE 69019797 E &amp; US 5432161 A &amp; ES 2075147 T3 &amp; RU 2041234 C1 &amp; US 5508391 A &amp; NO 179105 B &amp; US 5843907 A &amp; KR 158455 B1 &amp; KR 181013 B1</p>	1-2, 4, 6-9/ 3, 5

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
22 August, 2003 (22.08.03)

Date of mailing of the international search report  
09 September, 2003 (09.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08600

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
AA X/Y	EP 398484 A (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU), 22 November, 1990 (22.11.90), Full text & JP 3-139288 A & US 5137723 A & DE 69019779 E & ES 2075148 T3 & US 5616611 A & US 5767149 A & KR 162495 B1 & KR 158102 B1 & KR 169577 B1 & KR 194270 B1	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
AC X/Y	EP 539196 A1 (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU), 28 April, 1993 (28.04.93), Full text & JP 5-117290 A & TW 212183 A & DE 69201371 E & ES 2071441 T3 & US 5468850 A & KR 234930 B1	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
X/Y	WO 02/10361 A1 (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU), 07 February, 2002 (07.02.02), Full text & AU 200180095 A <sup>AD</sup> & EP 1229112 A1 & KR 2002037056 A & CN 1392900 A	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
AE A	TANAKA, M. et al., Characterization of <i>Bacillus stearothermophilus</i> cyclodextrin glucanotransferase in ascorbic acid 2-O-alpha-glucoside formation., <i>Biochim.Biophys.Acta.</i> , (1991), Vol.1078, No.2, pages 127 to 132	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08600

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C12P19/60

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C12P19/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
MEDLINE (STN), WPI (DIALOG), BIOSIS (DIALOG), JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	EP 425066 A (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU), 02 May, 1991 (02.05.91), Full text & AU 9052457 A & CA 2013562 A & JP 3-135992 A & JP 3-183492 A & IL 93978 A & DE 69019797 E & ES 2075147 T3 & US 5508391 A & US 5843907 A & KR 181013 B1.	1-2, 4, 6-9/ 3, 5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 August, 2003 (22.08.03)Date of mailing of the international search report  
09 September, 2003 (09.09.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National application No.

PCT/JP03/08600

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X/Y	EP 398484 A (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU), 22 November, 1990 (22.11.90), Full text & JP 3-139288 A & US 5137723 A & DE 69019779 E & ES 2075148 T3 & US 5616611 A & US 5767149 A & KR 162495 B1 & KR 158102 B1 & KR 169577 B1 & KR 194270 B1	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
X/Y	EP 539196 A1 (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU), 28 April, 1993 (28.04.93), Full text & JP 5-117290 A & TW 212183 A & DE 69201371 E & ES 2071441 T3 & US 5468850 A & KR 234930 B1	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
X/Y	WO 02/10361 A1 (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU), 07 February, 2002 (07.02.02), Full text & AU 200180095 A & EP 1229112 A1 & KR 2002037056 A & CN 1392900 A	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
A	TANAKA, M. et al., Characterization of <i>Bacillus stearothermo philus</i> cyclodextrin glucanotransferase in ascorbic acid 2-O-alpha-glucoside formation., <i>Biochim.Biophys.Acta.</i> , (1991), Vol.1078, No.2, pages 127 to 132	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1.7 C12P 19/60

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1.7 C12P 19/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
MEDLINE(STN), WPI(DIALOG), BIOSIS(DIALOG), JSTPlus(JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X/Y	EP 425066 A (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU) 1991.05.02, 全文 & AU 9052457 A & NO 9001482 A & CA 2013562 A & FI 9001646 A & JP 3-135992 A & BR 9002017 A & JP 3-183492 A & US 5084563 A & IL 93978 A & US 5407812 A & DE 69019797 E & US 5432161 A & ES 2075147 T3 & RU 2041234 C1 & US 5508391 A & NO 179105 B & US 5843907 A & KR 158455 B1 & KR 181013 B1	1-2, 4, 6-9/ 3, 5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.08.03

国際調査報告の発送日

09.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

長井 啓子

4N 3038

電話番号 03-3581-1101 内線 3488

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X/Y	EP 398484 A (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU) 1990.11.22, 全文 & JP 3-139288 A & US 5137723 A & DE 69019779 E & ES 2075148 T3 & US 5616611 A & US 5767149 A & KR 162495 B1 & KR 158102 B1 & KR 169577 B1 & KR 194270 B1	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
X/Y	EP 539196 A1 (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU) 1993.04.28, 全文 & JP 5-117290 A & TW 212183 A & DE 69201371 E & ES 2071441 T3 & US 5468850 A & KR 234930 B1	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
X/Y	WO 02/10361 A1 (HAYASHIBARA SEIBUTSU KAGAKU) 2002.02.07, 全文 & AU 200180095 A & EP 1229112 A1 & KR 2002037056 A & CN 1392900 A	1-2, 4, 6-9/ 3, 5
A	TANAKA, M. et al., Characterization of <i>Bacillus stearothermophilus</i> cyclodextrin glucanotransferase in ascorbic acid 2-O-alpha-glucoside formation. Biochim Biophys Acta. (1991) Vol. 1078, No. 2, p. 127-132	1-9